

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 960 877 A2**

(12)

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:  
01.12.1999 Bulletin 1999/48

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C07C 213/06, C07C 219/08

(21) Numéro de dépôt: 99400855.5

(22) Date de dépôt: 08.04.1999

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 21.04.1998 FR 9804964

(71) Demandeur: ELF ATOCHEM S.A.  
92800 Puteaux, Hauts-de-Seine (FR)

(72) Inventeurs:  
• Hurltel, Patrice, avenue Lottin de Laval  
27300 Bernay (FR)

• Hazan, charles  
75006 Paris (FR)  
• Richard, Norbert  
46090 Le Montat (FR)

(74) Mandataire: Rieux, Michel  
ELF ATOCHEM S.A.,  
Département Propriété Industrielle,  
4, Cours Michelet,  
La Défense 10,  
Cédex 42  
92091 Paris la Défense (FR)

(54) **Procédé de fabrication en continu de (méth)acrylates de dialkylaminoalkyle**

(57) La présente invention porte sur la fabrication d'un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle par transestérification de (méth)acrylate de méthyle ou d'éthyle avec un aminoalcool.

Le catalyseur de transestérification est choisi parmi les titanates de tétrabutyle, de tétraéthyle et de tétra(2-éthylhexyle). On conduit la réaction en réacteur agité

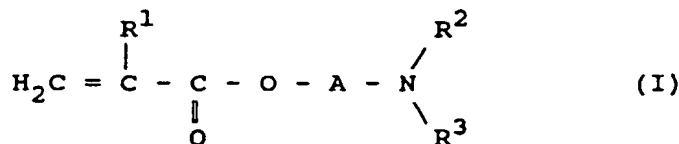
à 90-120°C, puis on adresse le mélange brut réactionnel à une colonne d'épauillage (C1), on adresse le flux de tête de cette colonne à une colonne d'étépage (C2), puis on adresse le flux de pied de cette colonne à une colonne de rectification finale (C3).

On parvient de cette façon à un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle de haute pureté.

EP 0 960 877 A2

## Description

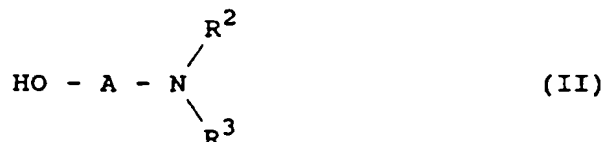
[0001] La présente invention porte sur un procédé de fabrication en continu d'un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle de formule (I) :



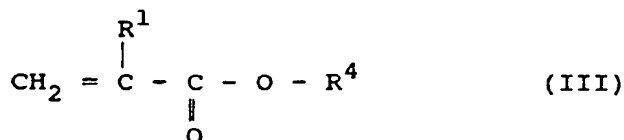
dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- A est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>C<sub>5</sub> ; et
- R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents l'un de l'autre,

représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, par réaction en réacteur agité entre un composé de formule (II)



dans laquelle A, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> ont les mêmes significations que ci-dessus, et d'un composé de formule (III) :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est tel que défini ci-dessus ; et
- R<sup>4</sup> est un groupement alkyle linéaire comportant 1 ou 2 atomes de carbone,

en présence d'un titanate de tétraalkyle comme catalyseur de transestérification et en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, le mélange azéotropique composé (III)R<sup>4</sup>OH étant soutiré en continu pendant la réaction.

[0002] Le brevet français n° 1 544 542 décrit la préparation de l'acrylate de diméthylaminoéthyle à partir de H<sub>2</sub>C=CH-COOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ou de H<sub>2</sub>C=CHCOOCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et d'alcools, en présence d'un catalyseur tel que le titanate de n-propyle, d'isopropyle, d'isobutyle et le polybutyltitanate. Ce procédé présente l'inconvénient que la transestérification des titanates soit avec l'alcool léger libéré au cours de la réaction, soit avec l'alcool de départ, provoque l'apparition d'impuretés dans le mélange réactionnel et complique la purification de l'ester acrylique préparé.

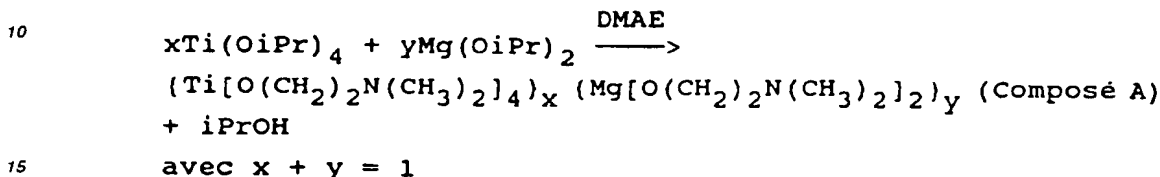
[0003] Pour tenter de résoudre ce problème, le brevet français n° 2 617 840 propose un procédé de fabrication de composés de la formule (I) ci-dessus, suivant lequel on fait réagir, en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, à 20-120°C et à une pression égale ou inférieure à la pression atmosphérique, le (méth)acrylate d'éthyle avec un aminoalcool de la formule (II) ci-dessus dans un rapport molaire (méth)acrylate d'éthyle / aminoalcool (II) compris entre 1,5 et 5, en présence de titanate de tétraéthyle, le mélange azéotropique (méth)acrylate d'éthyle - éthanol étant soutiré pendant la réaction, et le composé (I) obtenu étant séparé en fin de réaction.

[0004] Le problème qui se pose actuellement est celui de la production à une échelle industrielle, en continu et avec une haute pureté, de ces composés (I). Ainsi, par exemple, on cherche à obtenir de l'acrylate de diméthylaminoéthyle

(ADAME) contenant moins de 100 ppm d'acrylate d'éthyle (AE) et moins de 300 ppm de diméthylaminoéthanol (DMAE).  
**[0005]** Le brevet européen EP-B-0 160 427 décrit un procédé de fabrication de l'ADAME qui peut être schématisé comme suit :

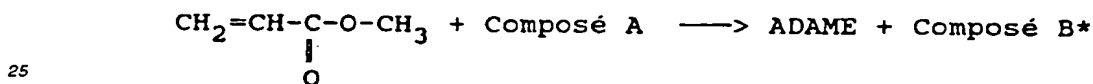
## 5 (1) Préparation du catalyseur

**[0006]**



### (2) Synthèse de l'ADAME par réaction d'échange en présence d'acrylate de méthyle

20 [0007]



\* Composé B = Composé A modifié partiellement par des ligands  $\text{CH}_3\text{OH}$  venant de l'acrylate de méthyle.

**[0008]** Le Composé B est ensuite séparé du mélange brut réactionnel par une distillation éclair, et la phase légère issue de cette opération, contenant l'ADAME et l'excès d'acrylate de méthyle n'ayant pas réagi est distillée pour isoler l'ADAME pur.

### (3) Régénération du Composé A

[0009]



**[0010]** Une distillation éclair permet d'isoler le composé A de la phase légère contenant le méthanol et le DMAE. Le Composé A est recyclé à l'étape (2), et la phase légère est distillée pour séparer le méthanol du DMAE qui est recyclé à l'étape (3).

[0011] Ce procédé, indiqué dans le brevet précité comme pouvant être conduit en continu sans qu'aucune donnée de température et de pression ne soit fournie pour les distillations précitées, reste relativement compliqué.

**[0012]** Le brevet brésilien n° PI 87 01337 décrit une transestérification d'un acrylate léger (de méthyle) (sans préciser que l'alcool lourd peut être le DMAE) en continu, suivant laquelle on utilise, comme réacteur, un réacteur tubulaire en association avec un évaporateur. Le flux de vapeur obtenu dans l'évaporateur est adressé à une colonne de distillation pour séparer :

- l'azéotrope acrylate léger/alcool léger (méthanol) en tête ; et
- l'acrylate lourd, l'alcool lourd, avec un peu d'acrylate léger en pied.

**[0013]** Ce dernier flux est adressé à une colonne de purification, d'où sort, en tête, un courant riche en alcool lourd qui est recyclé au réacteur (étêtage). Le titanate (catalyseur) et l'acrylate lourd sortent en pied de cette colonne. Ce flux est envoyé vers une dernière colonne où sort en tête, l'acrylate lourd pur, et, en pied, le catalyseur.

[0014] Ce procédé ne permet pas d'obtenir, dans le cas de la synthèse de l'ADAME, un produit respectant les spécifications précitées.

[0015] Le brevet brésilien n° PI 87 01338 décrit, pour la même réaction (toujours sans mentionner expressément les aminoalcools comme alcools lourds), l'emploi d'une colonne de distillation alimentée en partie supérieure par l'alcool lourd et le catalyseur (exemple : titanate de butyle), et en partie basse par l'acrylate léger. Le flux sortant en tête est riche en alcool léger et contient de l'acrylate léger et de l'alcool lourd ; l'acrylate léger est séparé et recyclé dans la colonne. Le flux sortant en pied est riche en acrylate lourd (de 2-éthyl hexyle dans l'exemple) et contient de l'alcool lourd et de l'acrylate léger.

[0016] La Société déposante a maintenant découvert qu'en procédant d'abord à un écheutage (élimination du catalyseur et des produits lourds) suivi d'un étêtage et d'une rectification finale, d'un mélange brut réactionnel de transestérification de (méth)acrylate d'alkyle (III) tel que défini ci-dessus avec un aminoalcool (II) tel que défini ci-dessus, on peut parvenir industriellement à un (méth)acrylate (I) de haute pureté.

[0017] La présente invention a donc d'abord pour objet un procédé de fabrication en continu d'un (méth)acrylate (I), tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on choisit le catalyseur de transestérification parmi les titanates de tétrabutyle, de tétraéthyle et de tétra(2-éthylhexyle), et que l'on conduit la réaction dans le réacteur agité à une température de 90-120°C, puis que l'on conduit les étapes suivantes :

- on adresse à une première colonne de distillation (C1) sous pression réduite le mélange brut réactionnel comprenant l'ester lourd (I) recherché avec, comme produits légers, le composé (II) et l'ester léger (III) n'ayant pas réagi, et, comme produits lourds, le catalyseur, le ou les inhibiteurs de polymérisation, ainsi que des produits de réaction lourds, et on effectue, dans ladite première colonne (C1), une distillation permettant d'obtenir :
  - en tête, un flux composé essentiellement de l'ester lourd (I) et des produits légers, comportant une fraction minoritaire de produits lourds, mais exempt ou sensiblement exempt de catalyseur ; et
  - en pied, un flux de produits lourds avec une fraction minoritaire d'ester lourd (I) et le catalyseur ; puis
- on adresse le flux de tête de la première colonne de distillation (C1) à une seconde colonne de distillation (C2) sous pression réduite, dans laquelle est effectuée une distillation permettant d'obtenir :
  - en tête, un flux des produits légers avec une fraction minoritaire d'ester lourd (I) ; et
  - en pied, l'ester lourd (I) contenant des traces de produits légers, des produits de réaction lourds et le ou les inhibiteurs de polymérisation ; et
  - on adresse le flux de pied de la seconde colonne de distillation (C2) à une troisième colonne de distillation (C3) sous pression réduite, dans laquelle est effectuée une rectification permettant d'obtenir :
    - en tête, l'ester lourd (I) recherché ; et
    - en pied, essentiellement le ou les inhibiteurs de polymérisation.

D'une manière générale, on conduit la réaction dans le réacteur (R) dans un rapport molaire (méth)acrylate d'alkyle (III)/aminoalcool (II) compris entre 1,1 et 3, de préférence entre 1,7 et 2,2 ; on utilise le catalyseur à raison de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  mole par mole d'aminoalcool (II), de préférence à raison de  $1 \times 10^{-3}$  à  $8 \times 10^{-3}$  mole par mole d'aminoalcool (II) ; on conduit la réaction dans le réacteur (R) à une pression comprise entre 650 millibars et la pression atmosphérique.

Par ailleurs, le ou les stabilisants sont choisis parmi la phénouthiazine, le tertibutylcatéchol, l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone, et leurs mélanges en toutes proportions, et ils sont utilisés à raison de 100 - 5000 ppm par rapport à la charge réactionnelle. On peut également ajouter un stabilisant tel que la phénouthiazine au niveau de la colonne (C2).

Comme exemples d'aminoalcools (II), on peut citer le diméthylaminoéthanol (DMAE), le diméthylaminopropanol et le diéthylaminoéthanol.

Conformément à des caractéristiques particulières du procédé selon la présente invention,

- on fait fonctionner la première colonne de distillation (C1) sous une pression de  $3,73 \times 10^3$  -  $1,04 \times 10^4$  Pa (28-78 mm Hg) à une température de pied de 100-115°C ;
- on fait fonctionner la seconde colonne de distillation (C2) sous une pression de  $9,33 \times 10^3$  -  $1,07 \times 10^4$  Pa (70-80 mm Hg) à une température de pied de 110-125°C ;
- on recycle au réacteur (R) le flux de pied de la colonne (C1) après purification par passage sur un évaporateur à film, ainsi que le flux de tête de la colonne (C2) ; et
- on fait fonctionner la colonne de rectification (C3) sous une pression de  $3,73 \times 10^3$  -  $70,7 \times 10^3$  Pa (2853 mm

## EP 0 960 877 A2

Hg)à 82-94°C.

Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans chacun d'eux, ont été regroupés les résultats de différentes opérations. Les pourcentages sont donnés en poids.

5 On a utilisé les colonnes (C1), (C2) et (C3) qui sont installées selon le schéma de la Figure unique du dessin annexé ; le réacteur (R) ainsi que ces trois colonnes sont surmontés chacun par un pot de reflux (RP). Les colonnes ont fonctionné dans les conditions de pression et température indiquées ci-dessus.

### Exemple 1 : Synthèse de l'ADAME

10

[0018] A partir d'un mélange brut réactionnel 1, obtenu par réaction en continu du DMAE avec l'acrylate d'éthyle en présence de phénothiazine comme inhibiteur de polymérisation et de titanate d'éthyle comme catalyseur, titrant, pour 100% en poids :

- 15
- ADAME 50-55%
  - Acrylate d'éthyle 20-30%
  - DMAE 15-25%
  - Produits de réaction lourds, catalyseur et phénothiazine 1,2-2,5%

20 on alimente en continu la colonne d'épuration (C1).

[0019] Le pied 2 de cette colonne (C1), après purification par passage sur un évaporateur à film, est envoyé à la réaction.

[0020] En tête de cette colonne (C1), on récupère un flux 3 exempt de catalyseur titrant, en poids :

- 25
- ADAME 50-55%
  - Acrylate d'éthyle 20-30%
  - DMAE 15-20%
  - Produits de réaction lourds et phénothiazine 1-5%

30 [0021] Ce flux 3, stabilisé à la phénothiazine, est envoyé vers la colonne d'ététagement (C2).

[0022] La tête 4 de cette colonne (C2) a la composition suivante (% en poids) :

- 35
- ADAME 5-10%
  - Acrylate d'éthyle 40-60%
  - DMAE 25-45%

[0023] Elle est recyclée à la réaction.

[0024] Le pied 5 de cette colonne (C2) a la composition suivante, en poids :

- 40
- ADAME 99,8-99,9%
  - Acrylate d'éthyle 0-10 ppm
  - DMAE 50-150 ppm
  - Phénothiazine 500-600 ppm

45 [0025] Il est envoyé vers la colonne (C3), qui permet d'obtenir en tête (6) l'ADAME pur de composition (en poids) :

- 50
- ADAME 99,8%
  - Acrylate d'éthyle < 10 ppm
  - DMAE 120-150 ppm
  - Phénothiazine < 1 ppm

### Exemple 2 (comparatif)

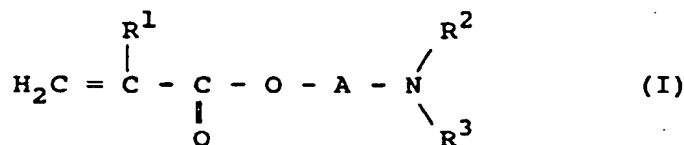
55 [0026] Les mêmes opérations conduites avec un étêtage suivi d'un épuration conduit à un produit ADAME, titrant, en poids :

- ADAME 99,5%
- AE 500 ppm

- DMAE 1000-2000 ppm

# Revendications

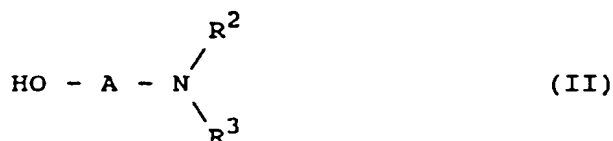
1. Procédé de fabrication en continu d'un (méth)acrylate de dialkylaminoalkyle de formule (I) :



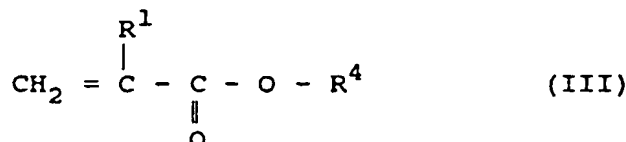
dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle ;
- A est un radical alkylène, linéaire ou ramifié, en C<sub>1</sub>C<sub>5</sub> ; et
- R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup>, identiques ou différents l'un de l'autre,

représentent chacun un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, par réaction en réacteur agité entre un composé de formule (II)



dans laquelle A, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> sont tels que définis ci-dessus, et d'un composé de formule (III) :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup> est tel que défini ci-dessus ; et
- R<sup>4</sup> est un groupement alkyle linéaire comportant 1 ou 2 atomes de carbone,

en présence d'un titanate de tétraalkyle comme catalyseur de transestérification et en présence d'au moins un inhibiteur de polymérisation, le mélange azéotropique composé (III)-R<sup>4</sup>OH étant soutiré en continu pendant la réaction, caractérisé par le fait que l'on choisit le catalyseur de transestérification parmi les titanates de tétrabutyle, de tétraéthyle et de tétra(2-éthylhexyle) et que l'on conduit la réaction dans le réacteur agité (R) à une température de 90-120°C, puis que l'on conduit les étapes suivantes :

- on adresse à une première colonne de distillation (C1) sous pression réduite, le mélange brut réactionnel comprenant l'ester lourd (I) recherché avec, comme produits légers, le composé (II) et l'ester léger (III) n'ayant pas réagi, et, comme produits lourds, le catalyseur, le ou les inhibiteurs de polymérisation ainsi que des produits de réaction lourds, et on effectue, dans ladite première colonne (C1), une distillation permettant d'obtenir :
  - en tête, un flux composé essentiellement de l'ester lourd (I) et des produits légers, comportant une fraction minoritaire de produits lourds, mais exempt ou sensiblement exempt de catalyseur ; et

- en pied, un flux de produits lourds avec une fraction minoritaire d'ester lourd (I) et le catalyseur ; puis
- on adresse le flux de tête de la première colonne de distillation (C1) à une seconde colonne de distillation (C2) sous pression réduite, dans laquelle est effectuée une distillation permettant d'obtenir :
  - en tête, un flux des produits légers avec une fraction minoritaire d'ester lourd (I) ; et
  - en pied, l'ester lourd (I) contenant des traces de produits légers, des produits de réaction lourds et le ou les inhibiteurs de polymérisation ; et
- on adresse le flux de pied de la seconde colonne de distillation (C2) à une troisième colonne de distillation (C3) sous pression réduite, dans laquelle est effectuée une rectification permettant d'obtenir :
  - en tête, l'ester lourd (I) recherché ; et
  - en pied, essentiellement le ou les inhibiteurs de polymérisation.
- 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction dans le réacteur (R) dans un rapport molaire (méth)acrylate d'alkyle (III)/aminoalcool (II) compris entre 1,1 et 3, de préférence entre 1,7 et 2,2.
- 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait qu'on utilise le catalyseur à raison de  $10^{-4}$  à  $10^{-2}$  mole par mole d'aminoalcool (II), de préférence à raison de  $1 \times 10^{-3}$  à  $8 \times 10^{-3}$  mole par mole d'aminoalcool (II).
- 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction dans le réacteur (R) à une pression comprise entre 650 millibars et la pression atmosphérique.
- 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on choisit le ou les inhibiteurs de polymérisation parmi la phénothiazine, le tertibutylcatéchol, l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone et leurs mélanges en toutes proportions, le ou les inhibiteurs de polymérisation étant utilisé(s) à raison de 100 - 5000 ppm par rapport à la charge réactionnelle.
- 6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme aminoalcool (II), le diméthylaminoéthanol, le diméthylaminopropanol ou le diéthylaminoéthanol.
- 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on fait fonctionner la première colonne de distillation (C1) sous une pression de  $3,73 \times 10^3$  -  $1,04 \times 10^4$  Pa à une température de pied de 100-115°C.
- 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que l'on fait fonctionner la seconde colonne de distillation (C2) sous une pression de  $9,33 \times 10^3$  -  $1,07 \times 10^4$  Pa à une température de pied de 110-125°C.
- 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que l'on recycle au réacteur (R) le flux de pied de la colonne (C1) après purification par passage sur un évaporateur à film, ainsi que le flux de tête de la colonne (C2).
- 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que l'on fait fonctionner la colonne de rectification (C3) sous une pression de  $3,73 \times 10^3$  -  $7,7 \times 10^3$  Pa à 82-94°C.

